

녹두의 전분지질에 관한 연구

엄수현 · 송영옥 · 최홍식

부산대학교 식품영양학과

Compositions of Lipid Class and Fatty Acid in Lipids Extracted from Mung Bean Starch

Soo-Hyoun Um, Yeong-Ok Song and Hong-Sik Cheigh

Dept. of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

Abstract

The compositions of lipid class and fatty acid of free lipids as non-starch lipid and bound lipids(extraction either at low or high temperature) as starch-lipid extracted from starch in mung bean(*Phaseolus radiatus*, L) was investigated. The contents of neutral lipids, glycolipids and phospholipids in free lipids were 98.2%, 1.7% and 0.1%, whereas those found in bound lipids were 84.3~85.7%, 10.5~11.0% and 5.2~3.3%, respectively. The major components of neutral lipid fraction in the bound lipids were triglyceride and esterified sterol and those were composed of 90% of total neutral lipids. Monogalactosyl diglyceride and esteryl steryl glycoside were observed as main glycolipids components in both free and bound lipids. Among the phospholipids in the bound lipids, phosphatidylinositol, phosphatidyl serine and phosphatidyl ethanolamine were identified as major constituents. The free lipids contained palmitic(50.2%), stearic(20.6%), oleic(8.5%) and behenic(7.4%) acids, and bound lipids had more palmitic and linoleic acids but less stearic acid compared to those in the free lipids.

서 론

녹두(綠豆, mung bean; *Phaseolus radiatus* L)는 전분의 함량이 높은 두류로서 그 전분을 이용하여 예로부터 식용에 널리 사용하였으며 이들 전분에는 지질이 0.05~0.2함유¹⁻³⁾되어 있다. 녹두전분에 대한 지금까지의 연구에는 물리화학적 특성에 관한 보고는 여러편 발표되어 있지만 녹두전분의 지질조성면에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 이들 전분속의 지질은 비전분지질(non-starch lipid)인 유리지질과 전분지질(starch-lipid)인 결합형 지질로 나누어지며 결합형일

경우 주로 전분입자의 amylose와 복합체를 형성^{3,5-7)}하여 존재하고 있다. 그리고 곡류속의 일반 지질보다 강한 결합을 하고 있기 때문에 강력한 분획방법으로만 추출이 가능하며, 용매 추출된 결합지질의 조성은 용매의 극성도에 크게 영향을 받고 있는 것으로 보고^{4,5)}되고 있다. 이와 같은 전분중의 지질은 전분의 이화학적 특성에 영향을 주어 저장성, 점성등에 변화를 일으키게 한다는 연구 보고^{6,7)}가 있다. 이와같이 전분지질의 분획 및 특성에 대한 연구는 보고 되어 있지만 녹두전분의 지질을 추출, 용매종류 및 분획 방법에 따른 성분대 대한 연구는 거의 없는 듯 하다. 따

라서 본 연구는 전보⁸⁾에 이어 녹두전분에서 유리지질과 결합지질을 추출하고 이들을 정제 분획하며 각 성분을 정량하고 아울러 지방산 조성을 분석하여 이를 보고 하고저 한다.

재료 및 방법

녹두전분의 조제

본 실험에 사용한 녹두(품종 : 방아사)는 밀양 원종장에서 구입하여 습식방법으로 껍질을 제거하고 실온에서 건조한 후, 60mesh 범위로 재분쇄한 것으로 냉장고에 보관하면서 분석시료로 사용하였다. 녹두전분은 알칼리침지법¹²⁾에 준하여 조제하였으며 수분, 조단백질(N×5.71), 조지질, 조회분 및 조섬유소 등 일반성분의 분석은 AOAC법⁹⁾에 의하였다.

유리 및 결합지질의 추출, 정제 및 분획

녹두전분 시료를 petroleum ether(PE)로 Soxhlet법에 의해서 9시간동안 유리지질을 추출¹⁰⁾한 후 회전진공증발기로 30°C에서 농축시켜 정량용 유리지질 시료로 이용하였다. 결합지질은 유리지질을 추출하고 남은 잔사를 Morrison 방법¹¹⁾에 의해 water-saturated butanol(35 : 65, v/v, WSB) 용액을 사용하여 저온(25°C)과 고온(95°C)에서 다음과 같이 각각 추출하였다. 저온 추출방법은 시료의 5배량의 WSB를 가하여 25°C에서 1시간 30분 동안 교반기에서 교반한 후 1시간 동안 실온에서 방지하여 감압여과 시킨 후 잔사에 대해 이 과정을 3번 반복한 다음 추출액 모두를 함께 용매를 휘발시킨 후 결합지질(WSB-LT)을 얻었다. 고온 추출방법은 남은 잔사의 5배량에 해당하는 WSB를 가하여 95°C에서 증탕하여 2시간 동안 흔들며 주면서 교반한 다음 이를 실온에서 방지하여 감압여과시켜 추출액을 얻었고 그 잔사에 대해 이 과정을 3번 반복하여 추출액을 50°C의 회전진공증발기로 용매를 휘발시켜 결합지질(WSB-HT)을 얻었다. 그리고 이들 유리지질과 결합지질들은 Diffmer방법¹²⁾에 의해 sephadex G-25 column(Pharmacia Fine Chemicals, 20~80 μ m, Sweden)을 사용하여 정제 하였으며 정제한 지

질은 Rouser등의 방법¹³⁾에 따라 silicic acid(lipid chromatography grade, 325 mesh, Sigma Chemical Co., USA)로 충진한 column chromatography에 의해 중성지질, 당지질 및 인지질을 각각 분획하고 중량비로 이들 양을 계산하였다. 위에서 분리된 각지질 분획을 Stahl등의 방법¹⁴⁾에 따라 thin layer chromatography(TLC)에 의해 각 성분을 분별하였다. 이때 사용된 TLC판형은 중성지질의 분별에는 미리 만들어진 silica gel G TLC plastic sheet(E. Merck, Germany, thickness : 250 μ m)이며 인지질과 당지질의 분획에는 silica gel G-60(E. Merck, Germany)을 유리판(20×20cm)에 500 μ m 두께로 입혀 사용하였으며 이때 사용된 전개용매로는 중성지질의 경우 petroleumether-diethylether-acetic acid(80 : 20 : 1, v/v/v), 당지질은 chloroform-methanol-water(75 : 25 : 4, v/v/v), 인지질은 chloroform-methanol-water-28% ammonium solution(65 : 35 : 4.0 : 0.2, v/v/v)였으며 표준화합물과 일치하는 분리된 반점을 확인하였다¹⁵⁾. 그리고 발색제로는 sulfuric acid-dichromate시약을 분무하여 130°C에서 탄화시켰고 또한 anthron시약을 분무하여 당지질 성분을, anthron시약과 molydenum시약을 각각 분무하여 인지질성분을 별도로 확인하였으며¹⁶⁾ 지질성분의 동정을 위하여 표준품(Sigma Chemical Co., USA)들도 함께 사용하였다. 그리고 분획된 각 지질 성분의 정량은 370nm에서 reflection zig-zag 방식으로 scanner(Shimazu dual-wave length TLC scanner, CS-930, Japan)으로 행하였다.

지방산의 분석

정제한 각각의 지질은 gas chromatography(GC)에 의하여 분리정량하였다. 먼저 각각의 지질을 0.5N NaOH-methanol 용액으로 비누화시킨 후 12.5% BF₃-methanol을 사용하여 Morrison과 Smith의 방법¹⁷⁾에 따라 지방산의 methylester를 만들었다. 그리고 GC(Hewlett Packard, 5793, USA) 분석과 정량은 전보⁸⁾에 준하였다.

결과 및 고찰

유리지질과 결합지질의 함량

알칼리침지법¹⁾에 의하여 조제된 녹두전분의 일반성분은 수분 14.6%, 조단백질 0.3%, 조지질 0.1%, 조회분 0.1% 그리고 조섬유소의 함량은 0.01%이었으며, 녹두전분에서 추출된 유리지질과 결합지질의 함량은 Table 1과 같다. 유리지질 분획에서의 조지질과 그로부터 정제된 지질함량은 각각 0.06%, 0.05%였으며 저온에서 추출된 결합지질에서는 각각 0.8%, 0.07% 고온에서 추출된 결합지질에서는 각각 0.5%, 0.2%이었다. 그리고 유리지질의 추출량보다는 결합지질의 총 추출량이 훨씬 높은 반면, 정제지질의 수율면에서는 유리지질이 결합지질보다 상대적으로 높은 경향이었다. 그리고 조지질량이 결합지질 추출 시에 특히 높은 것은 사용된 용매인 water-saturated butanol에 의하여 당류 아미노산등 지질이외의 다른성분들이 함께 추출되어 나온 까닭으로 생각된다.

중성지질, 당지질, 인지질의 함량

녹두전분의 유리지질 즉 저온 및 고온추출결

합지질에 함유된 중성지질, 당지질, 인지질의 함량은 Table 2와 같으며 유리지질의 중성지질, 당지질, 인지질 함량은 98.2%, 1.7%, 0.1%이며 고온에서 추출한 결합지질에서는 85.7%, 11.0%, 3.3%로 나타났다. 이들 추출 지질함량에서는 중성지질이 80% 이상으로 나타났고 다음으로 당지질 인지질 순이었다. 여러보고들에 의하면 비전분지질에서는 중성지질의 함량이 높은 반면, 전분지질에서는 극성지질의 함량이 높고 일반적으로 acyl lipid형태로 존재^{5, 18, 19)} 한다고 하였다. 본 실험결과를 이들 보고와는 차이를 보이지만 결합지질에서 유리지질에 비해 극성지질의 함량이 높은 일반적인 전분지질의 특징^{5, 19)}을 보였다.

중성지질성분의 분별정량

분획된 시료들의 중성지질을 TLC 판형상에 재분리시킨 후 이를 정량한 결과는 Table 3과 같다. 중성지질 성분중 대부분을 차지하는 것은 triglyceride(TG), esterified sterol(ES), free fatty acid(FFA)이었으며 결합지질에서는 TG의 함량이 거의 80%를 차지하며 유리지질은 결합지질보다 ES의 함량이 배나 높게 나타났다. Morrison의 보고⁵⁾에 의하면 밀가루의 비전분지질의 중성지

Table 1. Total content of crude and purified lipid in mung bean starch (dry basis, %)

	Free lipids	Bound lipids*	
		WSB-LT	WSB-HT
Crude lipid	0.06± 0.04**	0.8 ± 0.01	0.5± 0.01
Purified lipid	0.05± 0.02	0.07± 0.03	0.2± 0.02

* Bound lipids were extracted with water-saturated butanol(WSB) at 25°C(low temperature : WSB-LT) or at 95°C(high temperature : WSB-HT).
 ** Mean value± standard deviation

Table 2. Relative composition of each neutral lipids, glycolipids and phospholipids in mung bean starch (%)

	Free lipids	Bound lipids	
		WSB-LT	WSB-HT
Neutral lipids	98.2± 0.10	84.3± 0.25	85.7± 0.01
Glycolipids	1.7± 0.12	10.5± 0.01	11.0± 0.17
Phospholipids	0.1± 0.04	5.2± 0.26	3.3± 0.04

Table 3. Relative composition of neutral lipids in mung bean starch

(%)

	Free lipids	Bound lipids	
		WSB-LT	WSB-HT
1,2-Diglycerides	trace	0.1±0.07	trace
1,3-Diglycerides	1.9±0.07	trace	0.3±0.16
Free fatty acid	9.1±0.56	0.1±0.01	3.4±0.44
Unknown compound 1	0.2±0.07	trace	trace
Triglycerides	43.0±0.96	70.4±0.17	83.2±0.60
Unknown compound 2	trace	4.2±0.17	trace
Unknown compound 3	trace	trace	trace
Esterified sterol	45.7±0.82	25.1±0.12	13.1±0.30

Table 4. Relative composition of glycolipids in mung bean starch

(%)

	Free lipids	Bound lipids	
		WSB-LT	WSB-HT
Unknown compound	0.8±0.07	3.0±0.51	0.2±0.01
Digalactosyl diglycerides	1.2±0.38	4.3±0.41	0.3±0.07
Cerebrosides	2.7±0.35	1.6±0.39	0.4±0.17
Steryl glycosides	0.8±0.07	3.3±0.21	0.5±0.12
Monogalactosyl diglycerides	46.0±0.51	47.8±0.75	48.4±0.65
Esteryl steryl glycosides	48.5±1.27	40.0±0.46	50.2±0.32

질은 TG의 함량이 높으며 FFA, diglyceride(DG) 순의 함량으로 나타났고 전분지질의 중성지질은 TG, FFA, DG의 순서이었다.

당지질성분의 분별정량

Table 4에서 보는 바와 같이 정량된 지질성분은 digalactosyl diglycerides(DGDG), cerebrosides(CB), steryl glycosides, monogalactosyl diglycerides(MGDG), esteryl steryl glycosides(ESG) 등이었으며 유리지질과 결합지질의 당지질성분으로 MGDG, ESG가 주된성분이었으며 이들의 함량은 총당지질의 80%를 차지하고 유리지질은 결합지질보다 CB의 함량이 높으며 반면, 결합지질은 DGDG의 함량이 유리지질에 비해 4배 정도 높게 나타났다. 전분지질의 당지질에서 주된성분인 MGDG와 diglycosyl monoglycerides(DGMG)

외에 몇가지 종류의 성분을 분리 동정한 보고^{5,20)}가 있었다.

인지질 성분의 분별정량

정제한 총지질로부터 분획한 인지질을 TLC 판형 상에 재분리 시켜 정량한 결과는 Table 5와 같다. 이들의 주된 성분은 유리지질에서는 phosphatidyl ethanolamine(79.0%), phosphatidyl inositol과 phosphatidyl serine(11.6%)이며 저온에서 추출한 결합지질의 경우에는 phosphatidyl inositol과 phosphatidyl serine(32.4%), phosphatidyl ethanolamine(28.2%)이었고 고온에서 추출한 결합지질에서는 phosphatidyl inositol과 phosphatidyl serine(38.5%), phosphatidyl glycerides(28.6%)이었다. 전분지질의 주된 인지질성분으로는 N-acyl phosphatidyl ethanolamine 이외에 diacyl pho-

spholipids인 phosphatidyl choline 등이 알려져 있으며, 함량이 적은 것으로는 lysophospholipids인 lysophosphatidyl choline등이라고 보고¹⁹⁾된 바 있다. 본실험 결과에서는 이들 성분들이 분리 동정은 되었으나 함량에서는 약간의 차이를 보였는데 이것은 실험방법과 시료의 차이에 의한 것으로 생각된다.

지방산의 조성

녹두전분의 지방산 조성은 Table 6과 같다.

유리지질의 주요 지방산은 palmitic acid(50.2%), stearic acid(20.6%)이며 저온과 고온에서 추출한 결합지질의 주요 지방산은 palmitic acid(40.5~39.8%), linoleic acid(22.1~23.4%)이었다. 이들 지질의 주된 지방산은 palmitic acid, stearic acid, linoleic acid 이었으며 유리지질 지방산에는 특히 arachidonic acid와 behenic acid가 함유되어 있었다. 또한 고온에서 추출한 결합지질의 지방산에서는 저온결합지질에서 거의 볼 수 없는 behenic acid가 함유되어 있었다. 유리지질의 지방산은

Table 5. Composition of Phospholipids in mung bean starch (%)

	Free lipids	Bound lipids	
		WSB-LT	WSB-HT
Lysophosphatidyl choline	1.3±0.49	1.1±0.17	0.8±0.17
Phosphatidyl choline	3.0±0.57	5.0±0.36	0.8±0.28
Phosphatidyl inositol & Phosphatidyl serine	11.6±0.10	32.4±0.26	38.5±0.50
Phosphatidyl ethanolamine	79.0±1.86	28.2±0.74	20.7±0.23
Phosphatidyl glycerides	2.4±0.46	2.3±0.25	28.6±0.87
Diphosphatidyl glycerides	2.7±0.57	31.0±0.85	0.6±0.23

Table 6. Fatty acid composition of lipid fraction in mung bean starch (%)

	Free lipids	Bound lipids	
		WSB-LT	WSB-HT
14 : 0	2.5±0.06	1.1±0.03	0.9±0.02
16 : 0	50.2±0.41	40.5±0.13	39.8±0.56
18 : 0	20.6±0.19	7.3±0.12	7.0±0.06
18 : 1	8.5±0.12	8.1±0.03	8.6±0.12
18 : 2	5.1±0.07	22.1±0.23	23.4±0.09
18 : 3	trace	6.3±0.16	9.1±0.23
20 : 0	1.8±0.11	trace	trace
22 : 0	7.4±0.32	trace	1.2±0.13
UKC1*	trace	trace	0.4±0.02
UKC2	0.9±0.04	0.5±0.02	trace
UKC3	0.8±0.04	trace	0.5±0.01
UKC4	trace	12.0±0.41	9.1±0.20
UKC5	2.0±0.05	2.1±0.24	trace

*UKC : unknown compound

결합지질의 지방산보다 linoleic acid와 linolenic acid의 함량이 낮았으며 저온에서 추출한 결합지질과 고온 결합지질의 지방산 조성은 비슷하였다. 본 실험의 결과는 밀과 옥수수 전분의 지방산 조성과 쌀전분 지질의 비전분지질과 전분지질에서의 지방산 조성의 보고들^{7,18)}과 유사한 경향을 보였다. 또한 본실험에서는 미확인된 성분들이 많이 발견되었는데 이것을 확인하기위한 더 많은 연구가 필요하다고 생각되었다.

요 약

녹두전분으로 부터 유리지질과 저온 및 고온에서 결합지질을 추출한 다음 이들을 중성지질, 당지질, 인지질로 분획 정량하였으며 아울러 각 지질들의 지방산 조성을 분석하였다. 녹두전분에서 추출한 유리지질에서의 중성지질, 당지질, 인지질의 함량은 각각 98.2%, 1.7%, 0.1%이었으며 저온 및 고온에서 추출한 결합지질에서는 각각 84.3~85.7%, 10.5~11.0%, 5.2~3.3%이었다. 그리고 중성지질의 주된 성분은 triglyceride와 esterified sterol이었으며 이들의 함량은 총 중성지질의 90%을 차지 하였다. 당지질의 유리지질과 결합지질은 monogalactosyl diglycerides와 esteryl sterol glycerides가 주성분 이었다. 그리고 인지질의 경우 유리지질은 phosphatidyl ethanolamine (79.0%)이 그리고 결합지질은 phosphatidyl inositol등이 주성분이었고 고온추출 결합지질에서는 phosphatidyl glyceride 함량이 높았다. 또한 각 지질의 지방산 조성은 유리지질에서는 palmitic acid(50.2%), stearic acid(20.6%)이 주성분이었고 결합지질에서는 palmitic acid과 linoleic acid의 함량이 높았다. 그리고 유리지질에서는 arachidonic acid와 behenic acid가 또한 고온추출 결합지질에서는 behenic acid가 미량 함유되어 있었다.

[본 연구의 한국과학재단의 지원(85~86년도)으로 수행되었으며, 이를 깊이 감사 드립니다.]

문 헌

1. 김완수, 이혜수, 김성근 : 각종 전분으로 만든 교질상 식품의 특성에 관한 연구. 한국농화학회지, 23(3), 166(1980)
2. Takashi, S., Kobayash, R., Kainuma, K. and Nakamura, M. : Physiochemical properties of starches from mung bean, broad bean and commercial harusame noodles. *Nippon Shokuhim Kogyo Gakkashi*, 32(3), 181(1985)
3. Schoch, T. J. and Maywald, E. C. : Preparation and properties of various legume starches. *Cereal Chem.*, 45, 564(1968)
4. Gunstone, F. D. and Norris, F. A. : *Lipids in Foods*, Pergamon Press, Oxford, p. 1(1983)
5. Morrison, W. : Cereal lipids In *Advances in Cereal Science and Technology*, Pomeranz, Y. (ed), American Association of Cereal Chemists, Vol. 2. p. 221(1978)
6. Goering, K. J., Jackson, L. L. and Dehaas, B. W. : Effect of some non starch components in corn and barley starch granules on the viscosity of heated starch-water suspensions. *Cereal Chem.*, 52, 493(1975)
7. Melvin, M. A. : The effect of extractable lipid on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. *J. Sci. Fd. Agric.*, 30, 731(1979)
8. 엄수현, 최홍식 : 녹두의 유리 및 결합지질의 조성에 관한 연구. 한국영양식량학회지, 17(2), 164(1988)
9. A. O. A. C. : *Official Methods of Analysis*, 14th ed., Association of Official Analytic Chemists, Arlington, p. 166(1984)
10. Pruthi, J. D. and Bhatia, I. S. : Lipids in cereals. 1-pennisetum typhoideum. *J. Sci. Fd. Agric.*, 21(2), 420(1970)
11. Morrison, W. R., Mann, D. L., Wong, W. and Coventry, A. M. : Selective extraction and quantitative analysis of non-starch and starch lipids from wheat flour. *J. Sci. Food Agric.*, 26, 507(1965)
12. Wuther, R. E. : Purification of lipid from non-

- lipid contaminants on sephadex bead columns. *J. Lipid Research*, 7, 558(1966)
13. Rouser, G., Kritchersky, G. and Simon, G. : Quantitative analysis of brain and spinach leaf lipids employing silicic acid column chromatography and acetone for elution of glycolipids. *Lipid*, 2(1), 37(1967)
 14. Stahl, E. : *Thin Layer Chromatography*, Academic Press, New York, p. 105(1969)
 15. 이숙희, 최홍식, 김창식 : 된장 발효중 콩 Koji 제조과정에 있어서 지질성분의 변화에 관한연구. *한국식품과학지*, 14, 375(1982)
 16. Diffmer, J. C. and Lester, R. L. : A simple specific spray for the detection of phospholipids on thin layer chromatograms. *J. Lipid Res.*, 5, 126(1964)
 17. Morrison, W. R. and Smith, L. M. : Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. *J. Lipid Res.*, 5, 600(1964)
 18. Chondhry, N. H. and Juliano, B. O. : Effect of amylose content of the lipids of mature rice grain. *Phytochemistry*, 19, 1395(1980)
 19. Juliano, B. O. and Maningat, C. C. : Starch lipids and their effect on rice starch properties. *Starch/Stärke*, 32(3), 76(1980)
 20. Fulcher, R. G., Hargin, K. D. and Morrison, W. R. : Trglyceride deposits in the starchy endosperm of wheat. *Cereal Chem.*, 57(5), 320(1980)

(1990년 2월 7일 접수)